

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-348438

(43) 公開日 平成11年(1999)12月21日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

B 4 1 M 5/40

B 4 1 M 5/26

F

5/26

Q

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号

特願平10-155478

(22) 出願日

平成10年(1998)6月4日

(71) 出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72) 発明者 森住 大悟

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(72) 発明者 江頭 典孝

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(74) 代理人 弁理士 金山 聡

(54) 【発明の名称】 レーザー熱転写記録材料及びレーザー熱転写記録方法

(57) 【要約】

【課題】 レーザー光による光熱変換層自身の破壊を防止し、記録画像の鮮明性に優れ、また印字感度の低下を防ぎ、高速記録が可能であるレーザー熱転写記録材料を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明のレーザー熱転写記録材料は、基材上に、少なくとも近赤外線吸収材料とバインダー樹脂を主体とする光熱変換層、熱転写インキ層を、この順に積層し、該バインダー樹脂はガラス転移温度が100℃以上のものを用いることにより、光熱変換層の耐熱性が高く、レーザー光の高出力時にも軟化しない高感度な熱転写記録材料が得られる。さらに、近赤外線吸収材料として無機粒子材料であるカーボンブラックを用いると、適度な箔持ちと、高い耐熱性が達成できる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材上に、少なくとも近赤外線吸収材料とバインダー樹脂を主体とする光熱変換層、熱転写インキ層を、この順に積層したレーザー熱転写記録材料において、該バインダー樹脂はガラス転移温度が 1 0 0℃以上であることを特徴とするレーザー熱転写記録材料。

【請求項 2】 前記の近赤外線吸収材料がカーボンブラックであることを特徴とする請求項 1 に記載するレーザー熱転写記録材料。

【請求項 3】 前記の基材と光熱変換層の間にプライマー層を設けることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載するレーザー熱転写記録材料。

【請求項 4】 前記の基材と光熱変換層の間にクッション層を設けることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載するレーザー熱転写記録材料。

【請求項 5】 前記の光熱変換層と熱転写インキ層の間に剥離層を設けることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載するレーザー熱転写記録材料。

【請求項 6】 前記の熱転写インキ層の上に接着層を設けることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載するレーザー熱転写記録材料。

【請求項 7】 前記の請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載するレーザー熱転写記録材料の熱転写インキ層と、基材シート上に受像層を設ける受像シートの該受像層とを接触させ、レーザー光を照射することにより該受像層上に画像を転写することを特徴とするレーザー熱転写記録方法。

【請求項 8】 前記の受像層上に画像を転写後、該画像を被転写体に再転写することを特徴とする請求項 7 に記載するレーザー熱転写記録方法。

【発明の詳細な説明】**【0 0 0 1】**

【発明の属する技術分野】 本発明はヒートモードレーザー方式の熱転写に利用される記録材料に関し、詳しくは、記録画像の鮮明性、記録における熱感度の高さ等の点で優れたレーザー熱転写記録材料に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】 基材上に熱転写インキ層を設けた熱転写記録材料の表面にサーマルヘッドを密着走査させ、熱エネルギーを熱転写インキ層に伝えることによって、受像シートに熱転写インキ層を転写し、画像を記録する熱転写記録方式は広範囲に知られており、ファクシミリやプリンター等に適用されている。しかしながら、このような熱転写記録方法においては、サーマルヘッドを熱転写記録材料に密着させて走査させるために、サーマルヘッドが摩耗したり、サーマルヘッド表面へ熱転写記録材料の成分がカスとなって付着することにより記録画像が正しく得られない場合が生じたり、サーマルヘッドが破壊されるという欠点があった。また、このようなサーマル

ヘッドを用いた熱転写記録方式には、サーマルヘッドの構造上の特質から、発熱素子の加熱冷却の高速制御や発熱素子密度を大きくする上での限界があるために、高速記録、高密度記録、高画質記録を達成するには限度があるという欠点があった。

【0 0 0 3】 サーマルヘッドを用いる熱転写記録方式の上記の如き欠点を解決するために、レーザー光を用い、熱転写記録材料に対して非接触且つ高速且つ高密度で熱転写を行うことが提案されている（例えば、特開昭 5 0 - 2 3 6 1 7 号、特開昭 5 4 - 1 2 1 1 4 0 号、特開昭 5 7 - 1 1 0 9 0 号、特開昭 5 8 - 5 6 8 9 0 号、特開昭 5 8 - 9 4 4 9 4 号、特開昭 5 8 - 1 3 4 7 9 1 号、特開昭 5 8 - 1 4 5 4 9 3 号、特開昭 5 9 - 8 9 1 9 2 号、特開昭 6 0 - 2 0 5 1 8 2 号、特開昭 6 2 - 5 6 1 9 5 号公報）。

【0 0 0 4】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、レーザー光を用いる熱転写記録材料は基材上に光熱変換層を設けていて、光熱変換層の近赤外線吸収材料のバインダーとして耐熱性の低い樹脂材料を用いると、レーザー光の高出力時に光熱変換層自身が破壊してしまい、画像劣化を引き起こすという問題があった。また、ガラス転移温度が低い熱可塑性樹脂を用いたものは、レーザー光の高出力時に軟化してくるため、熱転写インキ層との接着性が増加してしまい、箔持ちが上がるために印字感度の低下を引き起こし、記録の高速化が困難になるという問題があった。したがって、本発明は上記の問題を解決し、レーザー光による光熱変換層自身の破壊を防止し、記録画像の鮮明性に優れ、また印字感度の低下を防ぎ、高速記録が可能であるレーザー熱転写記録材料を提供することを目的とする。

【0 0 0 5】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するために、本発明は、基材上に、少なくとも近赤外線吸収材料とバインダー樹脂を主体とする光熱変換層、熱転写インキ層を、この順に積層したレーザー熱転写記録材料において、該バインダー樹脂はガラス転移温度が 1 0 0℃以上であることを特徴とする。また、前記の近赤外線吸収材料がカーボンブラックであることが好ましい。また、前記の基材と光熱変換層の間にプライマー層を設けることが好ましい。さらに前記の基材と光熱変換層の間にクッション層を設けることが好ましい。また、熱変換層と熱転写インキ層の間に剥離層を設けることが好ましい。また、前記の熱転写インキ層の上に接着層を設けることが好ましい。本発明のレーザー熱転写記録方法は、上記のレーザー熱転写記録材料の熱転写インキ層と、基材シート上に受像層を設ける受像シートの該受像層とを接触させ、レーザー光を照射することにより該受像層上に画像を転写することを特徴とする。また、レーザー熱転写記録方法において、前記の受像層上に画像を転写後、該

画像を被転写体に再転写することが好ましい。

【0006】本発明の作用は、以下の通りである。本発明のレーザー熱転写記録材料は、基材上に、少なくとも近赤外線吸収材料とバインダー樹脂を主体とする光熱変換層、熱転写インキ層を、この順に積層し、該バインダー樹脂はガラス転移温度が100℃以上のものを用いることにより、光熱変換層の耐熱性が高く、レーザー光の高出力時にも軟化しない高感度な熱転写記録材料が得られる。さらに、近赤外線吸収材料として無機粒子材料であるカーボンブラックを用いると、適度な箔持ちと、高い耐熱性が達成できる。

【0007】

【発明の実施の形態】次に、発明の実施の形態について、詳述する。本発明のレーザー熱転写記録材料は、基材上に、少なくとも近赤外線吸収材料とバインダー樹脂を主体とする光熱変換層、熱転写インキ層を、この順に積層し、該バインダー樹脂はガラス転移温度が100℃以上である。このような構成とすることにより、従来よりも光熱変換層の耐熱性を高くし、レーザー光の高出力時にも軟化しない高感度な熱転写記録材料が得られる。

【0008】(基材)本発明の熱転写記録材料で用いられる基材としては、従来の熱転写記録材料に使用されているものと同じ基材をそのまま用いることが出来ると共に、その他のものも使用することが出来、特に制限されないが、レーザー光を熱転写記録材料側から照射する場合は透明性の高い基材を用いることが好ましく、特に用いるレーザー光の波長の透過率が60%以上であることが好ましい。

【0009】好ましい基材の具体例としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリプロピレン、セロハン、ポリカーボネート、酢酸セルロース、トリアセチルセルロース、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ナイロン、ポリイミド、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、フッ素樹脂、塩化ゴム、アイオノマー等のように比較的耐熱性の良いプラスチック、コンデンサー紙、パラフィン紙等の紙類、不織布等があり、又、これらを複合した基材であってもよい。この基材の厚さは、その強度及び熱伝導性が適切になるように材料に応じて適宜変更することが出来るが、その厚さは、好ましくは、例えば、2～180μmであり、材料保持手段として吸着ドラムを用いる場合は50～125μmが十分な印圧が得られるために好ましい。

【0010】(光熱変換層)光熱変換層は基材の上に設け、熱転写記録材料に記録のため照射するレーザー光を熱に変換する層である。光熱変換層は、本発明では近赤外線吸収材料とガラス転移温度が100℃以上のバインダー樹脂を主体として構成している。近赤外線吸収材料は、光を吸収し効率良く熱に変換する物質であり、例えば半導体レーザーを光源として使用する場合、具体的に

はカーボンブラック、グラファイト、フタロシアニン系色素、スクアリウム系色素、ニトロソ化合物及びその金属錯塩、ポリメチン系色素、チオールニッケル塩、トリアリールメタン系色素、インモニウム系色素、ナフトキノ系色素、アントラセン系色素等を用いることができる。近赤外線吸収材料として、上記の中でも特に、粒子材料であるカーボンブラックを用いると、適度な箔持ちと印字の高感度化が達成できるので、好ましい。

【0011】また、光熱変換層のバインダー樹脂として、ガラス転移温度が100℃以上であるものは、具体的には、ポリアリールメタクリレート、ポリベンジルメタクリレート、ポリメタクリル酸メチル、ポリカーボネート、ナイロン、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、ゼラチン、ポリパラバン酸、ポリアミド、ポリイミド、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリエステル、塩素化ポリプロピレン、塩素化ポリエチレン等が挙げられる。またスチレン、塩化ビニル、メチルメタクリレート、アリールメタクリレート、アクリロニトリル、エチレンオキシド、ベンジルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート等のモノマー成分の共重合体も好ましく用いられる。

【0012】上記のガラス転移温度が100℃以上であるバインダー樹脂を用いることにより、光熱変換層の耐熱性が高く、レーザー光の高出力時にも軟化せず、熱転写インキ層との剥離性が良く、高感度な熱転写記録材料が得られる。光熱変換層の形成は、上記のような近赤外線吸収材料とガラス転移温度が100℃以上であるバインダー樹脂と、必要に応じて添加剤を加えて、さらにこれに必要なに応じて水、有機溶剤等の溶媒成分を配合調整した光熱変換層形成用塗工液を、従来公知のグラビアダイレクトコート、グラビアリバースコート、ナイフコート、エアコート、ロールコート等の方法により塗布、乾燥することができる。光熱変換層の膜厚は乾燥時で0.1～3μmが好ましく、光熱変換層における近赤外線吸収材料の含有量は、通常、画像記録に用いる光源の波長での吸光度が0.3～3.0になるように決めることができる。一般的には吸光度が0.4～1.5程度あれば良い。

【0013】(熱転写インキ層)熱転写インキ層は、色材とバインダー樹脂を主成分として構成され、印字時の加熱により、受像シートの受像層との接着力が熱転写記録材料側との接着力より強くなることにより受像層側に転写される。上記色材としては、例えば無機顔料及び有機顔料などの顔料ならびに染料を挙げることができる。無機顔料としては、二酸化チタン、カーボンブラック、酸化亜鉛、プルシアンブルー、硫化カドミウム、酸化鉄ならびに鉛、亜鉛、バリウム及びカルシウムのクロム酸塩等が挙げられる。又、有機顔料としては、アゾ系、チオインジゴ系、アントラキノン系、アントアンスロン

系、トリフェンジオキサジン系の顔料、バット染料顔料、フタロシアニン顔料（例えば銅フタロシアニン）及びその誘導体、キナクリドン顔料などが挙げられる。

【0014】有機染料としては、酸性染料、直接染料、分散染料、油溶性染料、含金属油溶性染料又は昇華性色素等が挙げられる。昇華性色素としては従来から公知の昇華性色素を用いることができる。なお、本発明においては、昇華性色素と言う時、これは熱昇華性色素を意味する。この昇華性色素としては、例えばシアン色素、マゼンタ色素、イエロー色素を挙げることができる。熱転写インキ層に含有される昇華性色素は、形成しようとする画像が単色であるならば、イエロー色素、マゼンタ色素及びシアン色素の何れ単独またはそれらの混合物であってもよい。上記の色材は、記録材料として良好な特性を有するもの、例えば、十分な着色濃度を有し、光、熱、温度等により変褪色しないものが好ましい。また、要求される色調に応じて、カーボンブラック、有機顔料、無機顔料、又は各種染料から適当なものを選択して用いることができる。熱転写インキ層における色材の含有率は特に限定されないが、通常 5～70 重量%の範囲内にあり、好ましくは 10～60 重量%である。

【0015】熱転写インキ層のバインダーとしては、樹脂を主体として構成することが好ましく、樹脂として具体的には、ポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂、スチレン-アクリル系共重合樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリアミド樹脂、エチレン-アクリル酸共重合樹脂、スチレン-ブタジエンゴム、アクリルニトリル-ブタジエンゴム等の熱可塑性エラストマーが挙げられる。特に従来より感熱接着剤として使用されている比較的低軟化点、例えば、50～150℃の軟化点を有するものが好ましい。

【0016】その他、必要に応じて、耐熱性等を阻害しない程度に、ワックス成分を混合し使用することができる。ワックスとしては、例えば、マイクロクリスタリンワックス、カルナバワックス、パラフィンワックス等がある。更に、フィッシュアトロープワックス、各種低分子量ポリエチレン、木ロウ、ミツロウ、鯨ロウ、イボタロウ、羊毛ロウ、セラックワックス、キャンドリラワックス、ペトロラクタム、ポリエステルワックス、一部変性ワックス、脂肪酸エステル、脂肪酸アミド等、種々のワックスが挙げられる。このなかで、特に融点が 50～85℃であるものが好ましい。50℃以下であると、保存性に問題が生じ、又 85℃以上であると印字の感度不足になる。

【0017】熱転写インキ層の形成は、上記のような色材成分とバインダー成分と、必要に応じて分散剤、帯電防止剤など、種々の添加剤を加え、さらにこれに必要に応じて水、有機溶剤等の溶媒成分を配合調整した熱転写インキ層形成用塗工液を、従来公知のホットメルトコー

ト、ホットラッカーコート、グラビアダイレクトコート、グラビアリバースコート、ナイフコート、エアコート、ロールコート等の方法により、乾燥状態で厚さ 0.05～5 μm 、好ましくは 0.2～1.5 μm を設けるものである。乾燥塗膜の厚さが、0.05 μm 未満の場合、成膜性の問題で均一なインキ層が得られず、印字物の擦過性低下の原因になる。また、厚さが 5 μm を越えた場合、印字転写の際に、高エネルギーが必要となり、印字の感度不足となる。

【0018】（プライマー層）本発明のレーザー熱転写記録材料は、基材と光熱変換層との接着性が弱い場合、基材と光熱変換層との間に、プライマー層を設けて、光熱変換層と基材との接着を強めることができる。プライマー層に用いる樹脂としては、例えば、アルキッド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂、NBR 樹脂、SBR 樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリル系樹脂、ポリアミド等が単独もしくは混合物、変性物として用いられる。変性物とは、例えば水酸基やカルボン酸、4級アンモニウム塩含有モノマーを共重合もしくはグラフトさせて、接着性、親水性を上げたものなどである。

【0019】また、プライマー層の接着性、塗膜強度を向上させるために、上記の樹脂を各種硬化剤、例えばエポキシ樹脂、メラミン樹脂、イソシアネート等により架橋させてもよい。プライマー層の形成方法は、前述の光熱変換層の形成方法と同様な方法が選べ、プライマー層の厚みは乾燥時で 0.01～50 μm 、好ましくは 0.1～10 μm とするのが良い。

【0020】（クッション層）本発明のレーザー熱転写記録材料は、基材と光熱変換層との間に、クッション層を設けることができ、レーザー光照射による印字の時に、熱転写記録材料と受像シートとの密着性を向上させることができる。このクッション性を付与するには、低弾性率を有する材料あるいはゴム弾性を有する材料を使用すればよい。具体的には、天然ゴム、アクリレートゴム、ブチルゴム、ニトリルゴム、ブタジエンゴム、イソプレングム、スチレン-ブタジエンゴム、クロロプレングム、ウレタンゴム、シリコーンゴム、アクリルゴム、弗素ゴム、ネオプレングム、クロロスルホン化ポリエチレン、エピクロロヒドリン、エチレン・プロピレン・ジエンゴム、ウレタンエラストマー等のエラストマー、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブタジエン、ポリブテン、耐衝撃性 ABS 樹脂、ポリウレタン、ABS 樹脂、アセテート、セルロースアセテート、アミド樹脂、ポリテトラフルオロエチレン、ニトロセルロース、ポリスチレン、エポキシ樹脂、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、ポリエステル、耐衝撃性アクリル樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、可塑剤入り

塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等の内、弾性率の小さな樹脂が挙げられる。

【0021】クッション層として使用可能な形状記憶樹脂としては、ポリノルボルネンやポリブタジエンユニットとポリスチレンユニットとが複合化されたスチレン系ハイブリッドポリマー等を挙げることができる。また、これらの材料を基材に適用して、基材自身にクッション性を持たせることもできる。クッション層の厚みは使用する樹脂あるいはエラストマーの種類、熱転写記録材料-受像シート密着の際の吸引力、マット材の使用など様々の因子により異なるので一概には決められないが、通常5~100 μ mの範囲である。クッション層の形成方法としては、前記材料を溶媒に溶解又はラテックス状に分散したものを、ブレードコーター、ロールコーター、バーコーター、カーテンコーター、グラビアコーター等の塗布法、ホットメルトでの押出しラミネーション法、クッション層フィルム of 貼合せ法などを適用できる。

【0022】(剥離層)本発明では、レーザー光照射により熱転写インキ層が光熱変換層から剥離して転写しやすいように、光熱変換層と熱転写インキ層との間に剥離層を形成することができる。剥離層はワックス単独で構成することもできるが、通常はワックス及び/または熱可塑性樹脂のバインダー樹脂等から構成することが好ましい。ワックスは、融点又は軟化点が50℃~100℃の蜜蝋、鯨蝋、木蝋、米ぬか蝋、カルナバワックス、キャンデリラワックス、モンタンワックス等の天然ワックス；パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、酸化ワックス、オゾケライト、セレシン、エステルワックス、ポリエチレンワックス等の合成ワックス；マルガリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、フロイン酸、ベヘニン酸等の高級飽和脂肪酸；ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール等の高級飽和一価アルコール；ソルビタンの脂肪酸エステル等の高級エステル；ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド等の高級脂肪酸アミド等が挙げられる。

【0023】剥離層における熱可塑性樹脂として、例えば、エチレン-酢酸ビニル系樹脂等のエチレン系共重合体、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、アクリル系樹脂、セルロース系樹脂、塩化ビニル系樹脂、ロジン系樹脂、石油系樹脂、アイオノマー樹脂等の樹脂、天然ゴム、スチレン-ブタジエンゴム、イソプレンゴム、クロロプレンゴム等のエラストマー類、エステルガム、ロジンマレイン酸樹脂、ロジンフェノール樹脂、水添ロジン等のロジン誘導体、フェノール樹脂、テルペン樹脂、シクロペンタジエン樹脂、芳香族系樹脂等も使用できる。また剥離層は熱転写インキ層との界面で剥離できるように、後述する受像シートの剥離層で使用する樹脂及びその樹脂を架橋したもの、Tgが65℃以上の熱硬化性樹脂及び

その硬化物のような、樹脂単独の皮膜で形成することもできる。このうち、特に熱転写インキ層のバインダー樹脂との親和性が低いものは剥離接着性が低くでき、感度upに良い。

【0024】剥離層の形成は、上記のようなワックス、熱可塑性樹脂、その他必要に応じて、高級脂肪酸、高級アルコール、高級脂肪酸エステル、アミド類、高級アミン類やシリコンオイル、ポリエチレンワックス等の固形ワックス類、フッ素系やリン酸エステル系の界面活性剤等の剥離剤を加えた剥離層形成用塗工液を、従来公知のホットメルトコート、ホットラッカーコート、グラビアダイレクトコート、グラビアリバースコート、ナイフコート、エアコート、ロールコート等の方法により、乾燥状態で厚さ0.10~4 μ m程度を設けるものである。乾燥塗膜の厚さが、0.10 μ m未満の場合、光熱変換層と熱転写インキ層の接着性が向上し、良好な剥離効果が得られない。また、厚さが4 μ mを越えた場合、印字時の転写感度が低下するため好ましくない。

【0025】(接着層)本発明の熱転写記録材料は、熱転写インキ層の上に接着層を形成し、受像シートと転写されるインキ層との接着性を向上させることができる。接着層は、レーザー光照射手段による加熱により、軟化して接着性を発揮する熱可塑性樹脂及び/または、得られる熱転写記録材料をロール状に巻き取ったり、枚葉状で積み重ねる時に、ブロッキングを防止するために、ワックス類、高級脂肪酸のアミド、エステル及び塩、フッ素樹脂や無機物質の粉末のようにブロッキング防止剤を含有することができる。

【0026】熱可塑性樹脂として、例えば、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、ポリエステル樹脂、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリブデン、石油樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニリデン樹脂、メタクリル樹脂、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリビニルフォルマール、ポリビニルブチラール、ポリ酢酸ビニル、ポリイソブチレン、ポリアセタールや、天然ゴム、アクリレートゴム、ブチルゴム、ニトリルゴム、ブタジエンゴム、イソプレンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、クロロプレンゴム、ウレタンゴム、シリコンゴム、アクリルゴム、弗素ゴム、ネオプレンゴム、クロロスルホン化ポリエチレン、エピクロロヒドリン、エチレン・プロピレン・ジエンゴム、ウレタンエラストマー等のエラストマー等が挙げられ、特に従来感熱接着剤として使用されている比較的低軟化点、例えば、50~150℃の軟化点を有するものが好ましい。

【0027】接着層の形成は、上記の材料と添加剤をホットメルトコートまたは適当な有機溶剤または水に溶解または分散した接着層形成用塗工液を、従来公知のホットメルトコート、ホットラッカーコート、グラビアダイレクトコート、グラビアリバースコート、ナイフコー

ト、エアコート、ロールコート等の方法により、乾燥状態で厚さ 0. 1 0 ~ 5 μm を設けるものである。乾燥塗膜の厚さが、0. 1 0 μm 未満の場合、受像シート及び熱転写インキ層との接着性が劣り、印字の際に転写不良となる。また、厚さが 5 μm を越えた場合、印字時の転写感度が低下し、満足のいく印字品質が得られない。

【0028】(裏面層) また本発明の熱転写記録材料には必要に応じて基材の光熱変換層、熱転写インキ層の設けてある面と反対側に裏面層を設けても良い。裏面層は、熱転写記録材料の機械搬送性向上、カール防止等のために、滑性層として、また帯電防止等の為に、帯電防止層として、またブロッキング防止層として設けることができる。

滑性層

基材の光熱変換層、熱転写インキ層の設けてある面と反対側に、レーザー熱転写記録材料の搬送性の向上や、カール防止等のために、滑性層を設けることができる。このような機能をもつ滑性層として、アクリル系樹脂等にフッ素系樹脂、ポリアミド系樹脂などの有機フィラーを添加したものをを用いることができる。例えば、アクリルポリオール、有機フィラーを使用するのが好ましい。アクリルポリオールとしては、エチレングリコールメタアクリレート、プロピレングリコールメタアクリレートなどの重合物があげられる。この他、エチレングリコール部分が、トリメチレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、シクロペンタンジオール、シクロヘキサジオール、グリセリン等のものも使用できる。これらアクリルポリオールは、カール防止に寄与するほか、有機・無機フィラー等の添加剤を保持しやすく、また、基材との接着性も良好である。

【0029】また滑性層として、アクリルポリオールを硬化剤により硬化したものをを使用することができる。硬化剤は、一般に公知なものが使用できるが、中でもイソシアネート化合物が好ましい。アクリルポリオールはイソシアネート化合物と反応しウレタン結合を形成して硬化・立体化することにより、耐熱保存性、耐溶剤性が向上し、さらには、基材との密着も良くなる。硬化剤の添加量は、樹脂 1 反応基当量に対して、1 乃至 2 が好ましい。さらに、上記滑性層中に、有機フィラーを添加するのが好ましい。このフィラーの働きで、レーザープリンター内等の熱転写記録材料の搬送性が向上し、また、ブロッキングを防ぐ等、熱転写記録材料の保存性も向上する。有機フィラーとして、アクリル系フィラー、ポリアミド系フィラー、フッ素系フィラー、ポリエチレンワックスなどがあげられる。

【0030】滑性層は、上記にあげた樹脂と有機フィラーを任意に添加し、溶剤、希釈剤等で、十分に混練して、塗工液を製造し、基材シートの他方の面に、受容層の形成手段と同様に、例えば、グラビア印刷法、スクリーン印刷法、グラビア版を用いたリバースロールコーテ

ィング法等の形成手段により、塗布し、乾燥して、滑性層を構成する。その滑性層の厚みは、0. 0 1 ~ 3. 0 μm 程度である。

【0031】帯電防止層

レーザー熱転写記録材料の粉塵による汚染防止や、プリンターでの搬送の安定性をもたせるため、下記の帯電防止剤を含む帯電防止層を熱転写記録材料の裏面に設けることができる。帯電防止剤としては、従来公知の陽イオン、陰イオン、両性イオン、非イオン系のいずれの帯電防止剤を使用できる。例えば、第 4 級アンモニウム塩、ポリアミン誘導体などのカチオン系帯電防止剤、アルキルホスフェートなどのアニオン系帯電防止剤、脂肪酸エステルなどのノニオン系帯電防止剤が、あげられる。帯電防止層は、上記の帯電防止剤と有機ないし無機フィラーなどの滑剤を添加してもよく、それらを溶剤に溶解または分散させた配合液を、公知の方法、すなわち、グラビアコート、グラビアリバースコート、ロールコート等の方法で塗布、乾燥して、形成される。その帯電防止層の厚みは、0. 0 0 1 ~ 0. 1 μm 程度である。

【0032】ブロッキング防止層

ブロッキング防止層としては、粒子及びバインダー樹脂を主体に構成できる。粒子材料としてはシリカ、炭酸カルシウム、クレイ等の無機粒子や、MMA、スチレン、ベンゾグアナミン等の有機粒子が用いられる。粒径は、通常 1. 0 ~ 5 0 μm で好ましくは 5 ~ 3 0 μm である。バインダー樹脂は前記熱可塑性樹脂のうち、 T_g が 5 0 $^{\circ}\text{C}$ 以上のものが好ましい。特に基材との接着性が高いもので、ポリエステル系樹脂、ウレタン系樹脂、アクリル系樹脂等が好ましい。粒子の添加量はバインダー樹脂 1 0 0 重量部に対して、0. 1 ~ 3 0 重量部程度、好ましくは 1 ~ 5 重量部加えると良い。これより粒子が少ないと、ブロッキング防止の効果が低くなり、一方、粒子が多いと透明性が下がり熱変換効率が低下する。ブロッキング防止層の厚さは、通常 0. 2 ~ 2 0 μm で好ましくは 0. 5 ~ 1 0 μm である。

【0033】(受像シート) 本発明で使用する受像シートは、前記の熱転写記録材料から剥離した熱転写インキ層を受容して画像が形成される。通常は、基材シート上に受像層を設けたものであり、また基材シート単独で構成することもある。基材シートは、受像層を保持するとともに、レーザー光照射の熱転写時の加熱条件でも取扱上支障のない程度の機械的強度を有することが好ましい。このような基材シートの材料は特に限定されず、例えば、コンデンサーペーパー、グラシン紙、硫酸紙、またはサイズ度の高い紙、合成紙(ポリオレフィン系、ポリスチレン系)、上質紙、アート紙、コート紙、キャストコート紙、壁紙、裏打用紙、合成樹脂またはエマルジョン含浸紙、合成ゴムラテックス含浸紙、合成樹脂内添紙、板紙等、セルロース繊維紙、あるいはポリエステル、ポリアクリレート、ポリカーボネート、ポリウレタ

ン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、セルロース誘導体、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリプロピレン、ポリスチレン、アクリル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ナイロン、ポリエーテルケトン、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン、テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル、ポリビニルフルオリド、テトラフルオロエチレン・エチレン、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオリド等のフィルムが挙げられる。上記の基材シートの厚みは、任意でよく、通常 10~300 μm 程度である。

【0034】受像シートの受像層バインダーの具体例としては、ポリ酢酸ビニルエマルジョン系接着剤、クロロプレン系接着剤、エポキシ樹脂系接着剤等の接着剤、天然ゴム、クロロプレンゴム系、ブチルゴム系、ポリアクリル酸エステル系、ニトリルゴム系、ポリサルファイド系、シリコンゴム系、石油系樹脂などの粘着材、再生ゴム、塩化ビニル系樹脂、SBR、ポリブタジエン樹脂、ポリイソプレン、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルエーテル、アイオノマー樹脂、SIS、SEBS、アクリル樹脂、エチレン-塩化ビニル共重合体、エチレン-アクリル共重合体、エチレン-酢酸ビニル樹脂(EVA)、塩ビグラフトEVA樹脂、EVAグラフト塩ビ樹脂、塩化ビニル系樹脂、各種変性オレフィン、ポリビニルブチラール、ポリエステル系樹脂、スチレンアクリル系樹脂、ウレタン樹脂等が挙げられ、比較的軟化点、例えば 50~150℃の軟化点を有するものが好ましい。特に、受像シートに転写した画像を被転写体に再転写する点で、軟化点が 50~120℃の範囲にあるものが好ましい。

【0035】また、受像層はマット材を含有することが好ましい。マット材は、シリカ、炭酸カルシウム、クレー等の無機粒子や、MMA、スチレン、ベンゾグアナミン等の有機粒子が用いられる。粒径は、通常 1.0~50 μm で好ましくは 5~30 μm である。マット材は、数平均粒径が、受像層のマット材の存在しない部分の平均膜厚より 1~6 μm 程度大きいことが好ましい。受像層は、バインダーとマット材、必要に応じて添加される各種添加剤から成り、その形成方法は、適当な有機溶剤または水に溶解または分散した受像層形成用塗工液を、従来公知のグラビアダイレクトコート、グラビアリバースコート、ナイフコート、エアコート、ロールコート等の方法により、乾燥状態で厚さ 0.1~20 μm 程度を設けるものである。

【0036】また、画像形成された受像シートを、他の被転写体に再転写する場合には、基材シートは樹脂フィルムの中でも、ポリプロピレンやポリエチレンテレフタレート等の内部にマイクロボイドを有するクッション性、

断熱性に優れた樹脂フィルムが好ましく、また、基材シートと受像層との間に、剥離層やクッション層を設けることも好ましい。剥離層は、バインダーとして、具体的にポリエステル、ポリビニルアセタール、ポリビニルホルマール、ポリパラバン酸、ポリメタクリル酸メチル、ポリカーボネート、エチルセルロース、ニトロセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン、酢酸ビニル樹脂、塩酢ビ、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、アクリロニトリルスチレン、スチレンアクリル樹脂、等のスチレン類及びこれら樹脂を架橋したもの、ポリアミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、アラミド等の Tg が 65℃以上の熱硬化性樹脂及びそれら樹脂の硬化物が挙げられる。硬化剤としてはイソシアネート、メラミン等の一般的硬化剤を使用することができる。

【0037】また、加熱後の冷却時に受像層との接着性が極めて低くなる層を剥離層として利用することもできる。具体的には、ワックス類、バインダー等の熱溶解性化合物や熱可塑性樹脂を主成分とする層とすることができる。このような剥離層には添加剤として、高級脂肪酸、高級アルコール、高級脂肪酸エステル、アミド類、高級アミン等を必要に応じて加えることができる。剥離層の形成は、前記受像層の形成方法と同様であり、その厚さは乾燥状態で 0.3~3.0 μm が好ましい。また、受像シートに用いるクッション層は、レーザー熱転写記録材料の基材と光熱変換層との間に設けるクッション層と同様の材料、厚さ、形成方法が採用できる。また、受像シートには、基材シートの受像層が設けられている側と反対側に、裏面層を必要に応じて形成することができる。

【0038】(記録方法) 本発明の記録方法は、上記に説明したレーザー熱転写記録材料の熱転写インキ層と、受像シートの受像層とを接触させ、レーザー光を照射することにより受像層上に画像を転写するものである。また、レーザー熱転写記録材料の熱転写インキ層と、受像シートの受像層とを接触させ、レーザー光を照射することにより受像層上に画像を転写後、該画像を被転写体に再転写することができる。本発明の記録方法で使用するレーザー光は、通常 680~1100 nm の近赤外光を発振する半導体レーザー光を 5~100 μm 径に集光したビームスポットにより走査露光が行われる。

【0039】例えば、図 1 及び図 2 に示すように、受像シート 2 が材料保持手段(ドラム) 5 に接触した状態で吸引孔 4 を通して吸引により保持され、該受像シート 2 の受像層に、基材上に、光熱変換層、熱転写インキ層を、この順に積層したレーザー熱転写記録材料 1 を圧力ロール 3 を通して、熱転写インキ層が接触された状態として、材料保持手段 5 の吸引孔 4 からの吸引により受像

シート 2 とレーザー熱転写記録材料 1 が密着された状態で、光学的書き込み手段 6 であるレーザー光が照射されることにより画像が形成される。ここで、光学的書き込み手段 6 であるレーザー光は、ドラムの軸方向と平行に走査される。また、図 3 に示すように、受像シート 2 が材料保持手段（平板） 7 に接触した状態で吸引孔 4 を通して吸引により保持され、該受像シート 2 の受像層に、基材上に、光熱変換層、熱転写インキ層を、この順に積層したレーザー熱転写記録材料 1 を熱転写インキ層が接触された状態として、材料保持手段 7 の吸引孔 4 からの吸引により受像シート 2 とレーザー熱転写記録材料 1 が密着された状態で、光学的書き込み手段 6 であるレーザー光が照射されることにより画像が形成される。ここで、光学的書き込み手段 6 であるレーザー光は、X、Y 方向に走査して、画像形成が行われる。上記の吸引による密着は、真空密着手段により受像シートと熱転写記録材料を密着させることが、密着性に優れるため好ましく行われる。

【0040】レーザー光の光量や照射面積を変化させることにより、与えるエネルギーを変化させることができる。レーザー熱転写記録材料の熱転写インキ層と、受像シートの受像層とを接触させてレーザー光を 5 ～ 100 μm 径に照射する際に、レーザー光を熱転写記録材料側から照射して画像を形成してもよいし、またはレーザー光を受像シート側から照射して画像を形成してもよい。例えば、レーザー光を熱転写記録材料側から照射して画像を形成する場合、レーザー光は熱転写記録材料の基材*

プライマー層塗工液

ポリエステル樹脂（東洋紡績（株）製、バイロン 200）	10 部
メチルエチルケトン／トルエン（1／1）	90 部

【0043】

光熱変換層塗工液

カーボンブラック	1 部
ポリビニルアセタール樹脂 （積水化学工業（株）製、エスレック、 $T_g: 110^\circ\text{C}$ ）	3 部
メチルエチルケトン／トルエン（1／1）	36 部

【0044】

熱転写インキ層塗工液

マゼンタ顔料	3 部
スチレン－アクリル共重合体 （ハイマー S BM－100：三洋化成（株）製）	6 部
トルエン	91 部

【0045】また、上記基材の他方の面に、下記組成により裏面層をロールコートにより、塗工量を乾燥時で 1.0 μm で形成して、実施例 1 のレーザー熱転写記録※

裏面層塗工液

アクリル樹脂（三菱レイヨン（株）製、BR 87）	20 部
ポリメチルメタクリレート粒子 （積水化成（株）製、MBX－20）	0.4 部
メチルエチルケトン／トルエン（重量比 1／1）	80 部

*から光熱変換層へ照射されるが、該基材はレーザー光の吸収材料を含有しないことが好ましい。また、レーザー光を受像シート側から照射して画像を形成する場合は、レーザー光は受像シートの基材シート、受像層を経由して、熱転写記録材料の熱転写インキ層、光熱変換層へ照射されるが、該受像シート、熱転写インキ層はレーザー光の吸収材料を含有しないことが好ましい。それは、レーザー光照射により、光熱変換層でレーザー光が熱に有効に変換されるようにするためである。受像層上に画像を転写後、該画像を被転写体に再転写する方法は、画像形成された受像シートの受像面と被転写体とを重ねて、熱ローラーで挟圧したり、サーマルヘッドで加熱したり、赤外線照射したりすることが挙げられる。

【0041】

【実施例】次に実施例及び比較例をあげて、本発明を更に具体的に説明する。尚、文中、部は固形分重量基準である。

（実施例 1）厚さ 100 μm のポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム（東レ（株）製、ルミラー T－60）を基材として、その基材の一方の面に、下記組成の塗工液をリバースロールコーターによって塗布・乾燥して、プライマー層、光熱変換層、熱転写インキ層を、この順に積層した。尚、塗工量は、乾燥時でプライマー層が 1.0 μm 、光熱変換層が 0.8 μm 、熱転写インキ層が 0.6 μm である。

【0042】

※材料を作成した。尚、上記の基材上に、プライマー層と光熱変換層を設けた構成で、波長が 780 nm のレーザー光における透過率は 70% であった。

【0046】（実施例2）実施例1のレーザー熱転写記録材料において、光熱変換層を下記組成のものに変更し*

*た以外は、実施例1と同様にして、実施例2のレーザー熱転写記録材料を作成した。

光熱変換層塗工液

カーボンブラック	1部
ポリアミドイミド樹脂（ T_g ：255℃）	3部
メチルエチルケトン／トルエン（1／1）	36部

尚、上記の基材上に、プライマー層と光熱変換層を設けた構成で、波長が780nmのレーザー光における透過率は70%であった。

※録材料において、光熱変換層を下記組成のものに変更した以外は、実施例1と同様にして、比較例1のレーザー熱転写記録材料を作成した。

【0047】（比較例1）実施例1のレーザー熱転写記録材料※10

光熱変換層塗工液

カーボンブラック	1部
ポリエステル樹脂 （東洋紡績（株）製、バイロン、 T_g ：45℃）	3部
メチルエチルケトン／トルエン（1／1）	36部

尚、上記の基材上に、プライマー層と光熱変換層を設けた構成で、波長が780nmのレーザー光における透過率は70%であった。

★により、塗工量を乾燥時で1.5μmで形成し、さらに剥離層の上に、下記組成の受像層をグラビアコートにより、塗工量を乾燥時で1.5μmで形成して、受像シートを作成した。

【0048】次に、厚さ60μmの内部にマイクロボイドを有するフィルムに下記組成の剥離層をグラビアコート★20

剥離層塗工液

ヒドロキシプロピルメチルセルロース （信越化学（株）製、メトローズ）	10部
水	60部
イソプロピルアルコール	30部

【0049】

受像層塗工液

スチレンアクリル樹脂（三洋化成（株）製、ハイマーSBM-100）	10部
トルエン	90部

【0050】上記の実施例及び比較例の各レーザー熱転写記録材料について、下記条件にて耐熱性と、転写性を調べた。

耐熱性

上記に用意した実施例及び比較例の各レーザー熱転写記録材料と、上記の受像シートを用いて、レーザー熱転写記録材料の熱転写インキ層と、受像シートの受像層とを接触させた状態で、図3に示すように、材料保持手段7の吸引孔4からの吸引により受像シート2とレーザー熱転写記録材料1が、XYステージの吸引平板7で真空密着させ、下記条件で印字した時の光熱変換層の破壊の程度を目視にて調べた。

出力：100mW

レーザー集光径：20μm

印加パルス：11.4μsec

【0051】耐熱性を以下の基準にて評価した。

○：光熱変換層の破壊が起こらない。

△：一部光熱変換層の破壊が起こる。

【0052】転写性

上記の耐熱性評価の印字条件と同様に、印字して、受像シートへの熱転写インキ層の転写性を目視にて調べた。

30 評価は以下の基準にて行った。

○：20±5μm径のドットを均一に形成している。

×：ほとんど転写されていない。

【0053】（評価結果）評価結果を下記表1に示す。

【表1】

	耐熱性	転写性
実施例1	○	○
実施例2	○	○
比較例1	△	×

【0054】

【発明の効果】以上のように、本発明のレーザー熱転写記録材料は、基材上に、少なくとも近赤外線吸収材料とバインダー樹脂を主体とする光熱変換層、熱転写インキ層を、この順に積層し、該バインダー樹脂はガラス転移温度が100℃以上のものを用いることにより、光熱変換層の耐熱性が高く、レーザー光の高出力時にも軟化し

17

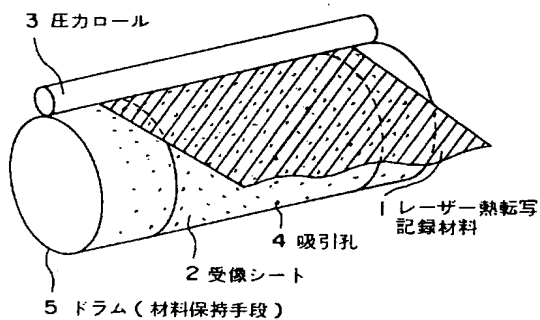
ない高感度な熱転写記録材料が得られる。さらに、近赤外線吸収材料として無機粒子材料であるカーボンブラックを用いると、適度な箔持ちと、高い耐熱性が達成できる。

【図面の簡単な説明】

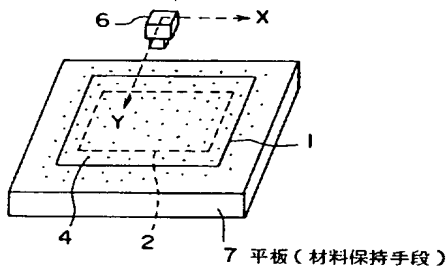
【図 1】本発明のレーザー熱転写記録材料を受像シートと重ねて材料保持手段のドラムに巻き付けることを示す斜視図である。

【図 2】材料保持手段のドラム及びドラムの周辺を示す全体概略構成図である。

【図 1】



【図 3】



18

【図 3】材料保持手段の平板及び平板の周辺を示す全体概略構成図である。

【符号の説明】

- 1 レーザー熱転写記録材料
- 2 受像シート
- 3 圧カロール
- 4 吸引孔
- 5 材料保持手段（ドラム）
- 6 光学的書込み手段
- 10 7 材料保持手段（平板）

【図 2】

